

PHOTOSENSITIVE RESIN, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION USING THE SAME, AND ITS HARDENED PRODUCT

Publication number: JP2003122001

Publication date: 2003-04-25

Inventor: TANAKA RYUTARO; KOYANAGI TAKAO

Applicant: NIPPON KAYAKU KK

Classification:

- international: **G03F7/027; C08G18/58; H05K3/18; H05K3/28; H05K3/46; G03F7/027; C08G18/00; H05K3/18; H05K3/28; H05K3/46; (IPC1-7): G03F7/027; C08G18/58; H05K3/18; H05K3/28; H05K3/46**

- European:

Application number: JP20010316929 20011015

Priority number(s): JP20010316929 20011015

Report a data error here

Abstract of JP2003122001

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition which is excellent in photosensitivity and of which hardened product is excellent in bending property, adhesion property, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, gold plating resistance or the like. **SOLUTION:** The photosensitive resin composition contains a polyester urethane compound (E) soluble with an alkali aqueous solution obtained by the reaction of the following compound (A), compound (B) and compound (D), and as an optional component, compound (C). The compounds are (A) an epoxy carboxylate compound obtained by the reaction of an epoxy compound (a) having two epoxy groups in the molecule and a monocarboxylic acid compound having an ethylenic unsaturated group in the molecule, (B) a diisocyanate compound, (C) a diol compound except for the compound (A), and (D) a polybasic acid anhydride.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-122001
(P2003-122001A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 3	G 0 3 F 7/027	5 1 3 2 H 0 2 5
	5 1 2		5 1 2 4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/58		C 0 8 G 18/58	5 E 3 1 4
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	D 5 E 3 4 3
3/28		3/28	D 5 E 3 4 6
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-316929(P2001-316929)

(22)出願日 平成13年10月15日(2001.10.15)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 田中 竜太郎

埼玉県さいたま市北袋町2-336

(72)発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂、及びそれを用いた感光性樹脂組成物、並びにその硬化物

(57)【要約】

【課題】光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】下記に示される化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)、及び任意成分として化合物(C)を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)を含有する感光性樹脂組成物。

化合物(A):分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B):ジイソシアネート化合物

化合物(C):化合物(A)以外のジオール化合物

化合物(D):多塩基酸無水物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に示される化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)、及び任意成分として化合物(C)を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

化合物(A): 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B): ジイソシアネート化合物

化合物(C): 化合物(A)以外のジオール化合物

化合物(D): 多塩基酸無水物。

【請求項2】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)、及びジイソシアネート化合物(B)、及び任意成分としてジオール化合物(C)との反応後、多塩基酸無水物(D)を反応せしめることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法。

【請求項3】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)の仕込み当量をx当量、ジイソシアネート化合物(B)の仕込み当量をy当量とした時、当量比が $x > y$ である請求項1または請求項2のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法。

【請求項4】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)及び多塩基酸無水物(D)との反応後、ジイソシアネート化合物(B)を反応せしめることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法。

【請求項5】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)の仕込み当量を x' 当量、多塩基酸無水物(D)の仕込み当量を y' 当量とした時、当量比が $x' > y'$ である請求項1または請求項4のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法。

【請求項6】ジイソシアネート化合物(B)とジオール化合物(C)との反応後、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)と多塩基酸無水物(D)を反応せしめることを特徴とする請

求項1に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法。

【請求項7】ジイソシアネート化合物(B)の仕込み当量を x'' 当量、ジオール化合物(C)の仕込み当量を y'' 当量とした時、当量比が $x'' < y''$ である請求項1または請求項6のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法。

【請求項8】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)のエポキシ当量が、 $100 \sim 900 \text{ g/当量}$ のエポキシ化合物である請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

【請求項9】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物またはビスフェノール型エポキシ化合物の中から選択されたエポキシ化合物である請求項1ないし請求項8のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

【請求項10】分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸の中から選択されたモノカルボン酸である請求項1ないし請求項9のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

【請求項11】ジイソシアネート化合物(B)が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたはリレンジイソシアネートの中から選択された化合物である請求項1ないし請求項10のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

【請求項12】ジオール化合物(C)の水酸基がアルコール性水酸基である請求項1ないし請求項11のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)を含有する感光性樹脂。

【請求項13】多塩基酸無水物(D)が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテ

ート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラン-1)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン-1)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンの中から選択された多塩基酸無水物である請求項1ないし請求項12のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

【請求項14】固形分酸価が、30～150mg・KOH/gである請求項1ないし請求項13のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

【請求項15】請求項1ないし請求項14のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステル化合物(E)を含有する感光性樹脂組成物。

【請求項16】請求項15に記載の感光性樹脂組成物が、光重合開始剤(F)、架橋剤(G)及び任意成分として硬化成分(H)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項17】請求項15または、請求項16のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

【請求項18】請求項17に記載の硬化物の層を有する基材。

【請求項19】請求項18に記載の基材を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)及びそれを用いた感光性樹脂組成物ならびにその硬化物に関し、更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等として有用な、現像性、電気絶縁性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、環

境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。しかし、この組成物はリジットでありフレキシブル性を持たない。そこで、特許公開第2001-163948号に多官能エポキシ化合物に、エチレン性不飽和オリゴマーを反応させた後、ジイソシアネート化合物と反応させることを特徴とする、柔軟なオリゴマーを含むフォトイメージャブル組成物の製造法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プリント配線板は携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーレジストへの要求も増々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながら基板密着性、高絶縁性、無電解金メッキ性に耐えうる性能が要求されており、現在市販されているソルダーレジストでは、これら要求に十分に対応できていない。本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の課題を解決するため、アルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

【0005】(1)下記に示される化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)、及び任意成分として化合物(C)を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)。

化合物(A)：分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B)：ジイソシアネート化合物

化合物(C)：化合物(A)以外のジオール化合物

化合物(D)：多塩基酸無水物。

(2)分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシ

カルボキシレート化合物(A)、及びジイソシアネート化合物(B)、及び任意成分としてジオール化合物

(C)との反応後、多塩基酸無水物(D)を反応せしめることを特徴とする(1)に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法、

(3)分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)の仕込み当量をx当量、ジイソシアネート化合物(B)の仕込み当量をy当量とした時、当量比が $x > y$ である(1)または(2)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法、(4)分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物

(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)及び多塩基酸無水物(D)との反応後、ジイソシアネート化合物(B)を反応せしめることを特徴とする(1)に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法、(5)分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)の仕込み当量を x' 当量、多塩基酸無水物(D)の仕込み当量を y' 当量とした時、当量比が $x' > y'$ である(1)または(4)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法、(6)ジイソシアネート化合物

(B)とジオール化合物(C)との反応後、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物

(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)と多塩基酸無水物(D)を反応せしめることを特徴とする(1)に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法、(7)ジイソシアネート化合物(B)の仕込み当量を x'' 当量、ジオール化合物(C)の仕込み当量を y'' 当量とした時、当量比が $x'' < y''$ である(1)または(6)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造方法、(8)分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)のエポキシ当量が、 $100 \sim 900 \text{ g/当量}$ のエポキシ化合物である(1)ないし(7)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)、

(9)分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグ

リシジルエーテル化合物、ビフェノール型エポキシ化合物またはビキシレノール型エポキシ化合物の中から選択されたエポキシ化合物である(1)ないし(8)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)、(10)分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸の中から選択されたモノカルボン酸である(1)ないし(9)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)、(11)ジイソシアネート化合物(B)が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたはリンジイソシアネートの中から選択された化合物である(1)ないし(10)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物

(E)、(12)ジオール化合物(C)の水酸基がアルコール性水酸基である(1)ないし(11)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)を含有する感光性樹脂、(13)多塩基酸無水物(D)が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンの中から選択された多塩基酸無水物である(1)ないし(12)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物

(E)、(14)固形分酸価が、 $30 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{KOH/g}$ である(1)ないし(13)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)、(15)(1)ないし(14)のいずれか一

項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリエステル化合物 (E) を含有する感光性樹脂組成物、(16)(15) に記載の感光性樹脂組成物が、光重合開始剤 (F)、架橋剤 (G) 及び任意成分として硬化成分 (H) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、(17)(15) または、(16) のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、(18)(17) に記載の硬化物の層を有する基材、(19)(18) に記載の基材を有する物品、を提供することにある。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物 (E) は、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物 (A)、ジイソシアネート化合物 (B)、多塩基酸無水物 (D)、及び任意成分として化合物 (A) 以外のジオール化合物化合物 (C) を反応させて得られることを特徴とする。

【0007】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物 (E) を製造するために用いる分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) は、特にエポキシ当量が、100~900g/当量のエポキシ化合物 (a) であることが望ましい。エポキシ当量が100未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物 (E) の分子量が小さく成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる場合があり、またエポキシ当量が900を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸 (b) の導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

【0008】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、

1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0009】これらエポキシ化合物の市販品としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004 (いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304 (いずれも三井化学製)、DDR-331、DDR-332、DDR-324 (いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850 (いずれも大日本インキ製) UVR-6410 (ユニオンカーバイド社製)、YD-8125 (東都化成社製) 等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490 (ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170 (いずれも東都化成社製)、エピクロン830、エピクロン835 (いずれも大日本インキ製) 等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBPA-DGD (丸善石油化学製)、リカレジンHBD-100 (新日本理化学製) 等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、DDR-513、DDR-514、DDR-542 (いずれもダウ・ケミカル社製) 等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021 (ダイセル製)、リカレジンDMD-100 (新日本理化学製)、DX-216 (ナガセ化成製) 等の脂環式エポキシ樹脂、DD-503 (旭電化製)、リカレジンW-100 (新日本理化学製)、DX-212、DX-214、DX-850 (いずれもナガセ化成製) 等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLDP-50、FLDP-60 (いずれも東レチオコール製) 等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000 (ジャパンエポキシレジン製) 等のビフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

【0010】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物 (E) を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば(メタ)アクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられるが、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトン

との反応生成物または桂皮酸が特に好ましい。

【0011】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)を製造するために用いるジイソシアネート化合物(B)としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであればすべて用いることができるが、柔軟性等に特に優れたフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたはリシンジイソシアネートが好ましい。

【0012】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)を製造するために用いる化合物(A)以外のジオール化合物(C)としては、2個の水酸基が2個の相違なる炭素原子に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物であれば全て用いることができ、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-ヘプタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ヒドロベンゾイン、ベンズビナコール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジメタノール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、スピログリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジオール化合物もしくは、これらのジオール化合物とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のオキサイド類との反応物が挙げられる。

【0013】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)を製造するために用いる多塩基酸無水物(D)としては、分子中に少なくとも2個の酸無水物構造を有するものであれば全て用いることができるが、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホントトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2,2-ビス(3,4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキ

サフルオロプロパン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3a,4,5,9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンの中から選択された多塩基酸無水物が特に好ましい。

【0014】本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造は、前述のエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)との反応(以下第一の反応という)によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物(A)を得、このエポキシカルボキシレート化合物(A)及び、ジイソシアネート化合物(B)、及び任意成分として化合物(C)を反応させ(以下第二の反応という)、これを多塩基酸無水物(D)でエステル化反応(以下第三の反応という)を行い得ることができる。

【0015】また、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)は、第一の反応によりできたアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物(A)及び、多塩基酸無水物(D)を反応させ(以下第四の反応という)、これをジイソシアネート化合物(B)でウレタン化反応(以下第五の反応という)を行うことでも得ることができる。この時任意成分として化合物(C)を反応させることもできる。

【0016】また、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の製造は、ジイソシアネート化合物(B)と化合物(C)との反応の後(以下第六の反応という)、第一の反応によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物(A)及び、多塩基酸無水物(D)でエステル化反応(以下第七の反応という)を行い得ることができる。

【0017】第一の反応は、無溶剤もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶

剤、更には後述する架橋剤（G）等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0018】この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）を、エポキシ化合物（a）1当量に対し80～120当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を引き起こす恐れや、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物（E）の熱安定性が低くなる恐れがあるので好ましくない。

【0019】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して0.1～10重量%である。その際の反応温度は60～150℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。使用する触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0020】第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に前述のジイソシアネート化合物（B）を徐々に加え分散液、または溶液として反応させるウレタン化反応である。この時任意成分として化合物（C）を反応させることもできる。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0021】第三の反応は、第二の反応終了後、反応液に前述の多塩基酸無水物（D）を加え分散液、または溶液として反応させるエステル化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0022】第四の反応は、第一の反応終了後、反応液に前述の多塩基酸無水物（D）を加え分散液、または溶液として反応させるエステル化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0023】第五の反応は、第四の反応終了後、反応液に前述のジイソシアネート化合物（B）を徐々に加え分散液、または溶液として反応させるウレタン化反応である。この時、任意成分として化合物（C）を反応させる

こともできる。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0024】第六の反応は、化合物（C）の溶液に前述のジイソシアネート化合物（B）を徐々に加え分散液、または溶液として反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0025】第七の反応は、第六の反応で得られた反応液に前述の化合物（A）と多塩基酸無水物（D）を加え分散液、または溶液として反応させるエステル化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120℃であり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

【0026】各成分の仕込み量においては、第二の反応において化合物（A）の仕込み当量を x 当量、化合物（B）の仕込み当量を y 当量とした時、当量比が $x > y$ の範囲にあることが好ましい。また、第四の反応において化合物（A）の仕込み当量を x' 当量、化合物（D）の仕込み当量を y' 当量とした時、当量比が $x' > y'$ の範囲にあることが望ましい。任意成分として化合物

（C）を反応させる場合、化合物（C）の仕込み当量を z とすると、 $z + x$ もしくは $z + x'$ が y 及び y' を超える値であることが望ましい。第六の反応において、化合物（B）の仕込み当量を x'' 当量、化合物（C）の仕込み当量を y'' 当量とした時、当量比が $x'' < y''$ の範囲にあることが好ましい。第三、第四、及び第七の反応では、多塩基酸無水物（D）として、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物（E）の固形分酸価が $50 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ となるような計算値を添加し、かつ（第二の反応で得られた、化合物

（A）+化合物（B）のモル数）／（化合物（D）のモル数）の比もしくは、（第四の反応で得られた、化合物（A）+化合物（D）のモル数）／（化合物（B）のモル数）の比、（第六の反応で得られた、化合物（B）+化合物（C）のモル数+化合物（A）のモル数）／（化合物（D）のモル数）の比が1～5の範囲になるように仕込むことが好ましい。この値が、1未満の場合、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物（E）の末端に酸無水物基が残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物（E）の分子量が低

くなり、タック性の問題や低感度という問題が生じる恐れがある。また、固形分酸価が50mg・KOH/g未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分であり、パターンニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターンニングができなくなる恐れがある。また、固形分酸価が150mg・KOH/gを超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物は、前述のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)及び光重合開始剤(F)、架橋剤(G)、任意成分として硬化成分(H)を含有することを特徴とする。

【0028】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる前述のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15~70重量%、好ましくは、20~60重量%である。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(F)の具体例としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-2-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1~30重量%、好ましくは、2~25重量%である。

【0030】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチル

アミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤(F)に対して、100%以下の添加量が好ましい。

【0031】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤(G)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロピキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2~40重量%、好ましくは、5~30重量%である。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物に使用する任意成分としての硬化成分(H)は、例えば、エポキシ化合物、オキサジン化合物等が挙げられる。硬化成分(H)は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得ようとする場合に特に好ましく用いられる。

【0033】硬化成分(H)に用いられるエポキシ化合物の具体例としては例えば、フェノールノボラック型エ

ポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリシヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0034】フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770（大日本インキ化学工業（株）製）、D.D.N438（ダウ・ケミカル社製）、エピコート154（油化シェルエポキシ（株）製）、RD-306（日本化薬（株）製）等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695（大日本インキ化学工業（株）製）、DOCN-102S、DOCN-103S、DOCN-104S（日本化薬（株）製）、UVR-6650（ユニオンカーバイド社製）、DSCN-195（住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0035】トリシヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばDPPN-503、DPPN-502H、DPPN-501H（日本化薬（株）製）、TACTIX-742（ダウ・ケミカル社製）、エピコートD1032H60（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンDXA-7200（大日本インキ化学工業（株）製）、TACTIX-556（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

【0036】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001（油化シェルエポキシ製）、UVR-6410（ユニオンカーバイド社製）、D.D.R-331（ダウ・ケミカル社製）、YD-8125（東都化成社製）等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490（ユニオンカーバイド社製）、YDF-8170（東都化成社製）等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0037】ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000P、NC-3000S（日本化薬（株）性）等のビフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000（油化シェルエポキシ（株）製）のビシレノール型エポキシ樹脂、YL-6121（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880（大日本インキ化学工業（株）製）、エピコートD157S75（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

【0038】ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000（日本化薬社製）、DXA-4750（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばDHPD-

3150（ダイセル化学工業（株）製）等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTDPI C、TDPI C-L、TDPI C-H、TDPI C-S（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0039】硬化成分（H）用いられるオキサジン化合物の具体例としては例えば、B-m型ベンゾオキサジン、P-a型ベンゾオキサジン、B-a型ベンゾオキサジン（いずれも四国化成工業（株）製）が挙げられる。

【0040】硬化成分（H）の添加割合としては、本発明のアルカリ水溶液可溶性エポキシカルボキシレート化合物の固形分酸価と使用量から計算された当量の200%以下の量が好ましい。この量が200%を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が著しく低下する恐れがあり好ましくない。

【0041】さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0042】なお、前述の硬化成分（H）は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記、（E）成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化成分（H）を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0043】本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとしても用いることもできる。

【0044】本発明の感光性樹脂組成物（液状又はフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0045】本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射により硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。

【0046】本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路

としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光部品に利用される。これらの具体例としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は0.5~160 μ m程度で、1~100 μ m程度が好ましい。

【0047】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5~160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常50~110℃、好ましくは60~100℃の温度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10~2000 mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100~200℃、好ましくは140~180℃の温度で加熱処理をすることにより、金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0048】上記、現像に使用される、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでない。

【0050】実施例1

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬製 RE-310S(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:182.2 g/当量)を364.4 g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を144.1 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン(0.24 g)及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン(1.45 g)仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5 mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:508.5)を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテ

ートを265.56 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン(0.44 g)加え、60℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてイソホロンジイソシアネート(分子量:222.3)111.15 gを反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に多塩基酸無水物(D)として、エムジーシーデュボン製 PMDA(無水ピロメリット酸(分子量:218.1))54.53 g、カルビトールアセテート97.46 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン(0.52 g)添加した。添加後、温度を95℃に昇温し、6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-1とする)。酸価を測定したところ、27.05 mg・KOH/g(固形分酸価:41.61 mg・KOH/g)であった。

【0051】実施例2

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬製 RE-310S(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:183.5 g/当量)を367.0 g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を144.1 g、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル(1.02 g)及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン(1.53 g)仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5 mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:511.1)を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを445.93 g、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン(0.70 g)、任意成分のジオール化合物(C)としてジメチロールプロピオン酸(分子量:134.1)を118.8 g加え、60℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(分子量:210.28)198.3 gを反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に多塩基酸無水物(D)として、エムジーシーデュボン製 PMDA(無水ピロメリット酸(分子量:218.1))79.9 g、カルビトールアセテート43.0 g添加した。添加後、温度を95℃に昇温し、6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-2とする)。酸価を測定したところ、66.61 mg・KOH/g(固形分酸価:

102.48mg・KOH/g)であった。

【0052】実施例3

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、ジャパンエポキシレジン製 YX-8000(2官能水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:202.06g/当量)を404.1g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を144.1g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを1.10g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィンを1.61g仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:548.2)を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてメチルエチルケトン355.03g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを2.03g加え、60℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてイソホロンジイソシアネート(分子量:222.3)111.15gを反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に多塩基酸無水物(D)として、エムジーシーデュボン製PMDA(無水ピロメリット酸(分子量:218.1))54.53g、メチルエチルケトン29.37g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを2.20g添加した。添加後、温度を95℃に昇温し、6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-3とする)。酸価を測定したところ、25.54mg・KOH/g(固形分酸価:39.30mg・KOH/g)であった。

【0053】実施例4

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、ジャパンエポキシレジン製 YX-4000(2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量:196.0g/当量)を392.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を144.1g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノン0.27g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン1.61g仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:536.1)を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを332.6g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノン0.475g、多塩基酸無水

物(D)としてエムジーシーデュボン製 PMDA(無水ピロメリット酸(分子量:218.1))109.1gを加えた。添加後、温度を95℃に昇温し、6時間反応させた。この溶液に、カルビトールアセテート23.40g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノン0.509g添加し、溶液の温度を65℃にした後、この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてトリレンジイソシアネート(分子量:174.2)43.55gを反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)65重量%を含む樹脂溶液を得た。酸価を測定したところ、55.19mg・KOH/g(固形分酸価:84.91mg・KOH/g)であった。

【0054】実施例5

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬製 RE-310S(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:183.5g/当量)を367.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を144.1g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル1.02g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン1.53g仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:511.1)を得た。次いでこの反応液とは別に、化合物(A)以外のジオール化合物(C)としてジメチロールプロピオン酸(分子量:134.1)118.8gに、反応用溶媒としてカルビトールアセテートを170.7g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノン0.24g加え60℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(分子量:210.3)198.3gを反応温度が65℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に上記のエポキシカルボキシレート化合物(A)511.1g、多塩基酸無水物(D)として、エムジーシーデュボン製 PMDA(無水ピロメリット酸(分子量:218.1))79.9g、カルビトールアセテート318.3g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノン0.70gを添加した。添加後、温度を95℃に昇温し、6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物(E)65重量%を含む樹脂溶液を得た。酸価を測定したところ、65.20mg・KOH/g(固形分酸価:

100.31mg・KOH/g)であった。

【0055】実施例6、7

前記実施例1及び実施例2で得られた(E-1)及び(E-2)を表1に示す配合割合で混合、必要に応じて3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により、乾燥膜厚が15～25 μ mの厚さになるようにプリント基板に塗布し塗膜を80℃の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置(株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用い回路パターンを描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150℃の熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、後述のとおり、光感度、表面光沢、基板そり、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性の試験を行なった。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0056】(タック性)基板に塗布した乾燥後の膜に脱脂綿をこすりつけ、膜のタック性を評価した。

○・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

【0057】(現像性)下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0058】(解像性)乾燥後の塗膜に、50 μ mのネガパターンを密着させ積算光量200mJ/cm²の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

○・・・パターンエッジが直線で、解像されている。

×・・・剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

【0059】(光感度)乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(コダック社製)を密着させ積算光量500mJ/cm²の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

【0060】(表面光沢)乾燥後の塗膜に、500mJ/cm²の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○・・・曇りが全く見られない

×・・・若干の曇りが見られる

【0061】(基板そり)下記の基準を使用した。

○・・・基板にそりは見られない

△・・・ごくわずかに基板がそっている

×・・・基板のそりが見られる

【0062】(屈曲性)硬化膜を180℃に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○・・・膜面に割れは見られない

×・・・膜面が割れる

【0063】(密着性)JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごはん目を100個作りセロテープ(R)によりピーリング試験を行った。ごはん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・剥れのしないもの

×・・・剥離するもの

【0064】(鉛筆硬度)JIS K5400に準じて評価を行った。

【0065】(耐溶剤性)試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0066】(耐酸性)試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0067】(耐熱性)試験片にロジン系ブラックスを塗布し260℃の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0068】(耐金メッキ性)試験基板を、30℃の酸性脱脂液(日本マクダーミット製、MDtDx L-5Bの20vol%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この基板を30℃の触媒液(メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液)に7分間浸漬し、水洗し、85℃のニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を95

℃の金メッキ液（メルテックス製、オウロレクトロレス UP15v o 1%とシアン化金カリウム3v o 1%の水溶液、pH6）に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に60℃の温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○：全く異常が無いもの。

×：若干剥がれが観られたもの。

【0069】（耐PCT性）試験基板を121℃、2気圧の水中で96時間放置後、外観に異常がないか確認した後、セロテープ^(R)によるピーリング試験を行い、

表1

		実施例	
注		6	7
樹脂溶液			
E-1		51.80	
E-2			51.80
架橋剤 (G)			
DPCA	*1	3.38	
HX-220	*2		3.38
光重合開始剤 (F)			
イルガキュアー907	*3	4.50	4.50
DDTX-S	*4	0.45	0.45
硬化成分 (H)			
YX-4000	*5	17.62	17.62
熱硬化触媒			
メラミン		1.00	1.00
フィラー			
硫酸バリウム		15.15	15.15
フタロシアニンブルー		0.45	0.45
添加剤			
BYK-354	*6	0.39	0.39
KS-66	*7	0.39	0.39
溶剤			
CA	*8	4.87	4.87

【0072】注

- *1 日本化薬製 : ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- *2 日本化薬製 : ε-カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート
- *3 Vantico製 : 2-メチル- (4- (メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノ-1-プロパン
- *4 日本化薬製 : 2, 4-ジエチルチオキサントン
- *5 JDR製 : 2官能ビキシレノール型エポキシ樹脂
- *6 ビックケミー製 : レベリング剤
- *7 信越化学製 : 消泡剤
- *8 溶剤 : カルビトールアセテート

次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0070】（耐熱衝撃性）試験片を、-55℃/30分、125℃/30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

【0071】

【0073】表2

実施例	6	7
評価項目		
タック性	○	○
現像性	○	○
解像性	○	○
光感度	12	11
表面光沢	○	○
基板そり	○	△
屈曲性	○	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	4H	5H
耐溶剤性	○	○
耐酸性	○	○

耐熱性	○	○
耐金メッキ性	○	○
耐PCT性	○	○
耐熱衝撃性	○	○

【0074】実施例8

実施例3で得られた樹脂溶液(E-3) 54.44 g、架橋剤(G)として、HX-220(商品名:日本化薬製2官能アクリレート樹脂) 3.54 g、光重合開始剤(F)として、イルガキュア-907(商品名:バンティコ製光重合開始剤)を4.72 g及びカヤキュア-DTX-S(商品名:日本化薬製光重合開始剤)を0.47 g、硬化成分(H)としてYX-8000(商品名:ジャパンエポキシレジン製2官能水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:202.06 g/当量)を14.83 g、熱硬化触媒としてメラミンを1.05 g及び濃度調整溶媒としてメチルエチルケトン20.95 gを加え、ビーズミルにて混練し均一に分散させ本発明の感光性樹脂組成物を得た。

【0075】得られた組成物をロールコート法により、支持フィルムとなるポリエチレンテレフタレートフィルムに均一に塗布し、温度70℃の熱風乾燥炉を通過させ、厚さ30μmの樹脂層を形成した後、この樹脂層上に保護フィルムとなるポリエチレンフィルムを貼り付け、ドライフィルムを得た。得られたドライフィルムをポリイミドプリント基板(銅回路厚:12μm・ポリイミドフィルム厚:25μm)に、温度80℃の加熱ロールを用いて、保護フィルムを剥離しながら樹脂層を基板

全面に貼り付けた。

【0076】次いで、光導波路パターンを有するネガマスクを装着した紫外線縮小投影露光装置を用いて、紫外線を照射した(照射量500mJ/平方センチメートル)。照射後、支持フィルムを樹脂から剥離し、0.25%のテトラメチルアンモニウム水溶液で30秒間現像し、未照射部分を溶解除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150℃の熱風乾燥器で30分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物は透明性が良好で50μmのパターンが解像されていた。

【0077】上記の結果から明らかなように、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物は、タック性も無く、高感度であり、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板にそりの少ないプリント基板用感光性樹脂組成物であることは明らかである。

【0078】

【発明の効果】アルカリ水溶液可溶性ポリエステルウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものであり、特に、プリント配線板用感光性樹脂組成物及び光導波路形成用感光性樹脂組成物に適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/46

識別記号

FI

H05K 3/46

サーチコード(参考)

T

F ターム(参考) 2H025 AA06 AA07 AA08 AA10 AA13
AA14 AB15 AC01 AD01 BC67
BC74 BC83 CA00 CC17 FA17
4J034 BA02 BA06 CA04 CA26 CA34
CB03 CB04 CB05 CB08 CC03
CC12 CC26 CC38 CD08 CD14
DK02 DK05 DK06 DK08 FA02
FB01 FC02 FD03 FD07 HA07
HB02 HB05 HC03 HC12 HC13
HC22 HC61 HC64 HC71 HC73
JA01 JA02 JA12 JA14 JA21
KA01 KC16 KC23 KC26 KD12
KD14 KD25 KE02 QC03 RA14
SA02 SA08 SB01 SB03
5E314 AA27 AA32 CC07 CC15 DD07
GG11 GG14
5E343 AA18 BB24 BB67 CC63 ER12
ER16 ER18 GG03
5E346 AA12 CC09 CC32 DD02 DD03
HH11 HH13